



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/12, 22/13, 22/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32687
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08047		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 56 735.5 19. Dezember 1997 (19.12.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). THYSSEN KRUPP STAHL AG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D-47166 Duisburg (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIESOP, Jörg [DE/DE]; Brüsseler Strasse 19, D-50171 Kerpen (DE). MOHR, Klaus-Peter [DE/DE]; Seemannskath 51, D-46562 Voerde (DE). JANSEN, Walter [DE/DE]; Tinkrathstrasse 57, D-45472 Mülheim (DE).			
(54) Title: PHOSPHATIZATION OF A SINGLE-FACE GALVANIZED STEEL STRIP			
(54) Bezeichnung: PHOSPHATIERUNG VON EINSEITIG VERZINKTEM STAHLBAND			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to the phosphatization of the galvanized side of a single-face galvanized steel strip using a phosphatizing solution containing 1-6 g/l zinc ions and 10-30 g/l phosphate ions. The invention is characterized in that the phosphatizing solution contains one or several constituents a) to c): a) 60-1000 mg/l of one or several monovalent or multivalent alcohols with at least a triple bond between two carbon atoms, b) 10-160 mg/l of one or several alkyl or alkenyl nitrogen compounds with at least 5 C atoms and c) 10-250 mg/l alkali metal iodide. Preferably, the phosphatizing solution contains at least 2 and especially all 3 constituents a), b) and c).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Phosphatierung der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahlband mit einer Phosphatierlösung, die 1 bis 6 g/l Zinkionen und 10 bis 30 g/l Phosphationen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten a) bis c) enthält: a) 60 bis 1000 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, b) 10 bis 160 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen und c) 10 bis 250 mg/l Alkalimetalliodid. Vorzugsweise enthält die Phosphatierlösung mindestens 2 und insbesondere alle 3 der Komponenten a), b) und c).</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Phosphatierung von einseitig verzinktem Stahlband"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahlband, wobei die unverzinkte Seite nicht phosphatiert wird. Die selektive Phosphatierung der verzinkten Seite gelingt durch Zusatz geeigneter Komponenten zur Phosphatierlösung, die eine Phosphatierung der unverzinkten Stahlseite inhibieren, die Phosphatierung der verzinkten Seite jedoch nicht beeinträchtigen. Konstruktive Maßnahmen zur Abdeckung der Stahlseite bei erwünschter ausschließlicher Phosphatierung der verzinkten Seite werden hierdurch überflüssig.

Wenn im Sinne dieser Erfindung von einseitig verzinktem Stahlband die Rede ist, so ist hierunter elektrolytisch verzinktes oder legierungsverzinktes Stahlband zu verstehen. Bei letzterem enthält die Zinkschicht zusätzliche Legierungsbestandteile wie beispielsweise Eisen, Nickel und/oder Aluminium.

Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und dessen Legierungen sowie Aluminium und dessen Legierungen sind seit langem Stand der Technik. Das Phosphatieren der genannten Oberflächen dient zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Lackschichten und zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. Die Phosphatierung erfolgt durch Eintauchen der Metalloberflächen in die Phosphatierlösungen oder durch Bespritzen der Metalloberflächen mit den Phosphatierungslösungen. Kombinierte Verfahren sind ebenfalls bekannt. Phosphatiert werden können geformte Metallteile wie beispielsweise Automobilkarossen, aber auch Metallbänder in schnellaufenden Bandanlagen. Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit einer derartigen Bandphosphatierung. Bandphosphatierung unterscheidet sich von Teilephosphatierung dadurch, daß

aufgrund der hohen Bandgeschwindigkeiten die Phosphatierung, d. h. das Aufwachsen einer geschlossenen Metallphosphatschicht, innerhalb einer kurzen Zeitspanne von beispielsweise etwa 2 bis etwa 20 Sekunden erfolgen muß.

Verfahren zur Phosphatierung von Metallbändern, insbesondere von elektrolytisch verzinkten oder schmelztauchverzinkten Stahlbändern, sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise beschreibt die WO 91/02829 ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch und/oder schmelztauchverzinktem Stahlband durch kurzzeitige Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen Mangan- und Nickelkationen sowie Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung enthalten. Unter letzterem Begriff sind insbesondere Nitrationen zu verstehen. Die DE-A-35 37 108 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch verzinkten Stahlbändern durch Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink-, Mangan- und Phosphationen weitere Metallkationen wie beispielsweise Nickelionen und/oder Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung, insbesondere Nitrationen, enthalten. Die Gehalte an Zink-Kationen liegen dabei in dem verhältnismäßig tiefen Bereich von 0,1 bis 0,8 g/l.

Die DE-A-197 40 953 beschreibt ein Verfahren zum Phosphatieren von Stahlband oder von ein- oder beidseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband durch Spritz- oder Tauchbehandlung für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 20 Sekunden mit einer sauren, zink-, magnesium- und manganhaltigen Phosphatierlösung mit einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung frei ist von Nitrationen und daß sie

- 1 bis 4 g/l Zinkionen,
- 1,2 bis 4 g/l Manganionen
- 1 bis 4 g/l Magnesiumionen
- 10 bis 30 g/l Phosphationen
- 0,1 bis 3 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form

enthält, einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,4 bis 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis zu 45 Punkten aufweist.

Setzt man den zink- und manganhaltigen Phosphatierlösungen zusätzlich Nickelionen zu, erhält man die sogenannten „Triktion-Phosphatierlösungen“.

Bei der Phosphatierung von einseitig verzinktem Stahlband wünscht man in der Regel nur eine Phosphatierung der verzinkten Seite, während die unverzinkte Seite blank bleiben soll. Die Maßnahmen, um dieses Ziel zu erreichen, dürfen die unverzinkte Stahlseite jedoch nicht so vollständig passivieren, daß nach einem Formen und Fügen von Bauteilen aus dem Stahlband und deren Reinigung eine nachfolgende Teilephosphatierung behindert wird.

Zu diesem Zweck ist im Stand der Technik beispielsweise ein Zusatz von organischen Säuren (Essig- oder Weinsäure) oder Aminen (Harnstoff) zu der Phosphatierlösung bekannt. Dieser Zusatz bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß das Schichtgewicht der Phosphatierschicht auf der Zinkseite, insbesondere bei längerer Produktion, unter die erwünschten Werte absinkt.

Weiterhin ist es bekannt, die Phosphatierung der Stahlseite von einseitig verzinktem Stahlband dadurch zu vermeiden, daß die Phosphatierlösung einen vergleichsweise niedrigen pH-Wert und demgemäß eine vergleichsweise hohe freie Säure aufweist. Eine derartige Phosphatierlösung bewirkt jedoch einen hohen Beizangriff auf der Zinkseite, so daß sich die Phosphatierlösung stark mit Zinkionen anreichert. Hierbei besteht die Gefahr, daß der Zinkgehalt die Löslichkeitsgrenze für Zinkphosphat erreicht, so daß auf der Stahlseite Zinkphosphat abgeschieden wird.

Diese Nachteile haben dazu geführt, daß Großproduzenten phosphatierter einseitig verzinkter Stahlbänder dazu übergegangen sind, durch konstruktive Maßnahmen zu verhindern, daß die unverzinkte Stahlseite überhaupt mit der Phosphatierlösung in

Kontakt kommt. Die hierfür erforderlichen mechanischen Abdeckmaßnahmen komplizieren und verteuern die Produktionsanlage.

Versuche, durch Zusatz von Beizinhibitoren die Phosphatierung der unverzinkten Stahlseite gezielt zu verhindern, führten bisher nicht zum Erfolg. Derartige Zusätze führten bisher dazu, daß die gegenüber Parameteränderungen sehr empfindliche Phosphatierungsreaktion dann auch auf der verzinkten Seite nicht oder nur unbefriedigend ablief.

Daher besteht ein Bedarf für ein Verfahren zur Phosphatierung nur der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahlband, das ohne mechanische Abdeckmaßnahmen auskommt und das dennoch die vorstehenden Nachteile nicht zeigt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von einseitig verzinktem Stahlband mit einer Phosphatierlösung, die 1 bis 6 g/l Zinkionen und 10 bis 30 g/l Phosphationen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten a) bis c) enthält:

- a) 60 bis 1000 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
- b) 10 bis 160 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen,
- c) 10 bis 250 mg/l Alkalimetalliodid.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung eine oder mehrere der Komponenten a) bis c) in folgenden Konzentrationen enthält:

- a) 200 bis 400 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,

- b) 30 bis 60 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen,
- c) 40 bis 100 mg/l Alkalimetalliodid.

Die einzelnen Komponenten a), b) und c) behindern oder verhindern die Beizreaktion der Phosphatierlösung mit der unverzinkten Stahloberfläche, so daß diese nicht oder nicht nennenswert phosphatiert wird. Die Beizreaktion an der verzinkten Oberfläche wird jedoch nicht behindert, so daß sich hier die erwünschte geschlossene kristalline Zinkphosphatschicht mit dem erwünschten Schichtgewicht ausbildet.

Der Begriff des Schichtgewichts ist auf dem Gebiet der Phosphatierung von Metalloberflächen geläufig. Anstelle von „Schichtgewicht“ oder ausführlicher „Phosphatschichtgewicht“ werden auch die Begriffe „Schichtauflage“ oder „flächenbezogene Masse“ gebraucht. Man versteht hierunter die auf eine Flächeneinheit bezogene Masse der auf der Metalloberfläche durch die Phosphatierung erzeugten Metallphosphatschicht. Sie wird üblicherweise in g/m^2 angegeben. Sie kann dadurch bestimmt werden, daß man ein phosphatiertes Metallblech mit einer bekannten Oberfläche wiegt, die Metallphosphatschicht ablöst und das Metallblech erneut wiegt. Aus der ermittelten Gewichts Differenz kann unter Berücksichtigung der Oberfläche des Metallblechs die auf einen m^2 bezogene Masse der Metallphosphatschicht errechnet werden. Zum Ablösen der Metallphosphatschicht kann man beispielsweise eine 0,5 Gew.-%ige Chromsäurelösung verwenden. Das Verfahren der Bestimmung des Schichtgewichts ist in der Deutschen Norm DIN 50942 näher beschrieben.

Das Schichtgewicht stellt einen wesentlichen Parameter zur Kontrolle des Phosphatierungsergebnisses dar. Je nach Verwendungszweck der phosphatierten Metallteile werden Schichtgewichte in unterschiedlichen Bereichen angestrebt. Die vorliegende Erfindung befaßt sich vorzugsweise mit Metallblech, das im

Automobilbau Verwendung findet. Hierbei werden Schichtgewichte von oberhalb $0,8 \text{ g/m}^2$, jedoch von höchstens etwa 4 g/m^2 angestrebt. Vorzugsweise sollen die Schichtgewichte unterhalb von 3 g/m^2 liegen und insbesondere etwa 1 bis etwa 2 g/m^2 betragen.

Die Komponenten a), b) und c) ergänzen sich gegenseitig in ihrer Wirkung als Inhibitor gegenüber dem Beizangriff auf die unverzinkte Stahlseite. Daher wird die Phosphatierung der unverzinkten Stahlseite wirksamer und zuverlässiger verhindert, wenn die Phosphatierlösung mindestens 2 der Komponenten a), b) und c) enthält. Vorzugsweise enthält die Phosphatierlösung alle 3 Komponenten a), b) und c).

Die Komponente a) kann beispielsweise ausgewählt werden aus acetylenisch ungesättigten Diolen. Ein bevorzugtes Beispiel hierfür ist Butin-2-diol-1,4.

Als Komponente b) kommen beispielsweise Alkyl- oder Alkenylamine in Betracht. Bevorzugt geeignet sind weiterhin alkyl- oder alkenylsubstituierte stickstoffhaltige Heterocyclen, insbesondere ungesättigte Heterocyclen. Diese können beispielsweise eines, 2 oder 3 Stickstoffatome im Heterocyclen tragen. Eine Alkylgruppe steht vorzugsweise möglichst entfernt von dem oder den Stickstoffatomen. Ein besonders bevorzugtes Beispiel sind Mono- und Dialkylpyridine mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen in jeder Alkylgruppe, wobei eine Alkylgruppe vorzugsweise in 4-Stellung zum N-Atom steht. Diese alkylierten Pyridine liegen in der Regel als technische Gemische vor.

Als Komponente c) setzt man aufgrund der leichten technischen Verfügbarkeit vorzugsweise Kaliumiodid ein.

Zusätzlich zu den Komponenten a), b) und/oder c) kann die Phosphatierlösung bis zu 250 mg/l , vorzugsweise etwa 40 bis etwa 80 mg/l eines nichtionischen Tensids enthalten. In Kombination mit zumindest einer der Komponenten a), b) und/oder c)

unterstützt dieses Tensid die inhibierende Wirkung auf die unverzinkte Stahlseite. Vorzugsweise setzt man als nichtionisches Tensid ethoxylierte, propoxylierte und/oder ethoxylierte/propoxylierte Alkohole mit 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest ein. Zusätzlich zu dem nichtionischen Tensid kann die Phosphatierlösung ein Lösungsvermittler für das Tensid enthalten. Dieser kann in einer Konzentration von bis zu 750 mg/l, vorzugsweise von etwa 150 bis etwa 300 mg/l anwesend sein. Als Lösungsvermittler kommt beispielsweise Cumolsulfonat in Betracht.

Außer den für die inhibierende Wirkung auf die unverzinkte Stahlseite erforderlichen Komponenten a), b) und/oder c) kann die Phosphatierlösung weitere im Stand der Technik gebräuchliche Komponenten enthalten, die entweder in die Phosphatschicht mit eingebaut werden oder die aufgrund ihrer Beschleunigerwirkung die Schichtausbildung fördern. Demgemäß ist es bevorzugt, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:

1 bis 5 g/l Manganionen,

1 bis 4 g/l Magnesiumionen,

0.8 bis 4,5 g/l Nickelionen.

0.01 bis 0,2 g/l Kupferionen

Außer den genannten schichtbildenden Kationen enthalten die Phosphatierlösungen Alkalimetall- und/oder Ammonium-Kationen, um den Wert der freien Säure auf den erwünschten Bereich einzustellen.

Üblicherweise enthalten Phosphatierbäder zusätzlich sogenannte Beschleuniger. Dies sind Substanzen, die mit dem bei der Beizreaktion an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff reagieren. Sie verhindern dadurch eine sogenannte Polarisierung der Metalloberfläche durch Belegung mit Wasserstoff. Die Beschleuniger verbessern hierdurch die gleichmäßige Belegung der Metalloberfläche mit feinteiligen Phosphatkristallen, die üblicherweise eine Größe

zwischen etwa 1 und etwa 10 μm aufweisen. Auch im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Phosphatierlösungen eingesetzt, die Beschleuniger enthalten. Demgemäß ist es für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, daß die Phosphatierlösung zusätzlich als Beschleuniger eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

0,5 bis 30 g/l Nitrationen,

0,05 bis 0,2 g/l Nitriten,

0,03 bis 0,2 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 0,6 g/l Permanganationen.

Alternativ oder im Falle der Verwendung von Nitrationen auch in Ergänzung hierzu ist für das erfindungsgemäße Verfahren der Einsatz einer Phosphatierlösung bevorzugt, die als Beschleuniger zusätzlich etwa 0,1 bis etwa 3 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form enthält.

Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylamin-abspaltende Verbindung wie beispielsweise Hydroxylaminkomplexe sowie Ketoxime oder Aldoxime oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Um einerseits ökonomischen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen und andererseits die Phosphatierbäder mit nicht zu viel Sulfationen zu belasten, kann vorteilhafterweise eine Kombination von freiem Hydroxylamin und Hydroxylammoniumsulfat eingesetzt werden. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden der Phosphatierungslösung in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen etwa 0,1 bis etwa 3 g/l, vorzugsweise zwischen etwa 0,15 und etwa 1 g/l liegt.

Für die Angabe der Phosphatkonzentration wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen PO_4^{3-} vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Konzentrationsberechnung bzw. -bestimmung die bekannte Tatsache außer Acht gelassen, daß bei den im sauren Gebiet liegenden pH-Werten der Phosphatierbäder im Bereich von etwa 2,0 bis etwa 3,6 nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der 3-fach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit undissoziierter Phosphorsäure und mit geringeren Mengen 2-fach negativ geladener Hydrogenphosphat-Anionen.

Die Anwesenheit von Fluoridionen kann für eine gleichmäßige Schichtausbildung vorteilhaft sein. Demnach besteht eine weitere Ausführungsform der Erfindung darin, Phosphatierlösungen einzusetzen, die bis zu etwa 0,8 g/l Fluorid in freier oder komplex gebundener Form enthalten. Beispielsweise liegen für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem Stahlband die bevorzugten Fluoridgehalte im Bereich von 0,0 bis etwa 0,5 g/l, insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l.

Die Herstellung der Phosphatierungslösungen erfolgt im allgemeinen in der dem Fachmann bekannten Art und Weise. Phosphat wird beispielsweise in Form von Phosphorsäure in die Phosphatierungslösungen eingebracht. Die Kationen werden in Form säurelöslicher Verbindungen wie beispielsweise der Carbonate, der Oxide oder der Hydroxide der Phosphorsäure zugesetzt, so daß diese teilweise neutralisiert wird. Die weitere Neutralisation auf den erwünschten pH-Bereich erfolgt vorzugsweise durch Zugabe von Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat. Als Quelle freier Fluoridanionen eignen sich beispielsweise Natrium- oder Kaliumfluorid. Als komplexe Fluoride können beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorosilicat eingesetzt werden.

Für die Erzeugung von Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im erwünschten Bereich setzt man vorzugsweise Phosphatierlösungen ein, die einen Gehalt an freier Säure im Bereich von etwa 0,4 bis etwa 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von etwa 15 bis etwa 45 Punkten aufweisen. Die Begriffe „freie Säure“ und „Gesamtsäure“ sowie ihre Bestimmungsmethode wurden weiter oben bereits erläutert. Vorzugsweise liegen die Werte der freien Säure zwischen etwa 1,5 und etwa 3,5 und insbesondere zwischen etwa 2,0 und etwa 3,0 Punkten. Die Gehalte an Gesamtsäure liegen vorzugsweise im Bereich von etwa 25 bis etwa 35 Punkten.

Die Begriffe „freie Säure“ und „Gesamtsäure“ sind auf dem Gebiet der Phosphatierung allgemein bekannt. Sie werden bestimmt, indem man die saure Badprobe mit 0,1-normaler Natronlauge titriert und deren Verbrauch mißt. Der Verbrauch in ml wird als Punktzahl angegeben. In dieser Schrift wird unter der Punktzahl der freien Säure der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung, die mit vollentsalztem Wasser auf 50 ml verdünnt wurde, bis zu einem pH-Wert von 4,0 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise im Bereich von etwa 50 bis etwa 70 °C und insbesondere zwischen 53 und 65 °C.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bringt man das einseitig verzinkte Stahlband mit der Phosphatierlösung für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 2 bis etwa 30 Sekunden dadurch in Kontakt, daß man die Phosphatierlösung auf das verzinkte Stahlband aufspritzt oder indem man das verzinkte Stahlband in die Phosphatierlösung eintaucht. Dabei ist die Spritzbehandlung technisch einfacher durchführbar und demgemäß bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Behandlungszeiten zwischen 3 und 15 Sekunden. Nach der erwünschten

Behandlungsdauer wird die Phosphatierlösung von dem verzinkten Stahlband mit Wasser abgespült.

Vorzugsweise setzt man das erfindungsgemäße Verfahren ein, um auf der verzinkten Seite des einseitig verzinkten Stahlbandes kristalline Zinkphosphatschichten mit Schichtgewichten im Bereich von 1 bis 2 g/m² zu erzeugen.

Vor dem Aufbringen der Phosphatierlösung muß die Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Dies ist in kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen in der Regel gegeben. Falls die Bandoberfläche jedoch beölt sein sollte, ist dieses Öl vor der Phosphatierung durch einen geeigneten Reiniger zu entfernen. Die Verfahren hierfür sind in der Technik geläufig. Vor der Phosphatierung erfolgt üblicherweise eine Aktivierung mit im Stand der Technik bekannten Aktivierungsmitteln. Üblicherweise werden Lösungen bzw. Suspensionen eingesetzt, die Titanphosphate und Natriumphosphate enthalten. Auf die Aktivierung folgt die Anwendung des erfindungsgemäßen Phosphatiervorgangs, dem man vorteilhafterweise eine passivierende Nachspülung folgen läßt. Dabei erfolgt zwischen Phosphatierung und passivierender Nachspülung üblicherweise eine Zwischenspülung mit Wasser. Für eine passivierende Nachspülung sind chromsäurehaltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Badlösungen, insbesondere auf Basis von Hexafluorozirkonaten, oder auch organisch-reaktive Badlösungen, beispielsweise auf Basis von substituierten Poly(vinylphenolen) bekannt. Weiterhin können Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthalten: Lithiumionen, Kupferionen, Silberionen und/oder Wismutionen.

Die erfindungsgemäß phosphatierten Metallbänder können direkt mit einer organischen Beschichtung versehen werden. Sie können jedoch auch im zunächst unlackierten Zustand nach Schneiden, Formen und Fügen zu Bauteilen wie Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräten zusammengefügt werden. Die hiermit verbundenen Umformvorgänge werden durch die Phosphatschicht erleichtert. Ist die korrosive Beanspruchung der fertigen Bauteile gering, wie beispielsweise bei Haushaltsgeräten, können die aus dem vorphosphatierten Metall zusammengebauten Geräte direkt lackiert werden. Für höhere Korrosionsschutzanforderungen, wie sie beispielsweise im Automobilbau gestellt werden, ist es vorteilhaft, nach dem Zusammenbau der Karosserien nochmals eine Phosphatierbehandlung folgen zu lassen. Bei dieser erneuten Phosphatierbehandlung oder der ihr vorausgehenden Reinigung werden Rückstände der inhibierend wirkenden Verbindungen a), b) und/oder c) so weitgehend von der unverzinkten Stahlseite entfernt, daß die erneute Phosphatierung nicht beeinträchtigt wird.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer wäßrigen Lösung, die Wasser und, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung

- a) 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
 - b) 1,6 bis 4,8 Gew.-% einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen und
 - c) 2,4 bis 7,2 Gew.-% Alkalimetalliodid
- enthält, als Zusatzmittel zu einer Phosphatierlösung für die Phosphatierung der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahl.

Für die bevorzugt einzusetzenden Komponenten a), b) und c) gelten die weiter oben gegebenen Erläuterungen.

Vorzugsweise enthält die wäßrige Lösung für die erfindungsgemäße Verwendung zusätzlich 2 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside, die ebenfalls weiter oben näher charakterisiert wurden. Der Tensidzusatz verbessert den mit der erfindungsgemäßen Verwendung beabsichtigten Zweck, die unverzinkte Stahlseite von einseitig verzinktem Stahlband gegen die Phosphatierung zu schützen. Vorzugsweise verwendet man hierzu eine wäßrige Lösung, die zusammen mit dem nichtionischen Tensid einen Lösungsvermittler für dieses Tensid enthält. Beispielsweise ist hier Cumolsulfonat geeignet. Dabei setzt man so viel Lösungsvermittler ein, daß sich eine klare Tensidlösung bildet.

Die erfindungsgemäße Verwendung geschieht derart, daß man die wäßrige Lösung der Komponenten a), b) und c) in einer Menge zwischen 0,15 und 1 Vol-% der Phosphatierlösung zugibt. Die zugegebene Menge wird so gewählt, daß die Phosphatierlösung die Komponenten a), b) und c) in folgenden Konzentrationsbereichen enthält:

- a) 60 bis 1000 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
- b) 10 bis 160 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen und
- c) 10 bis 250 mg/l Alkalimetalliodid.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einer Laboranlage zur Phosphatierung erprobt. Elektrolytisch einseitig verzinkte Probebleche wurden mit einer Titanphosphat-haltigen Aktivierlösung (Fixodine^R 950, Henkel KGaA, Ansatzkonzentration 0,5 Gew.-%) aktiviert und unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen phosphatiert. Außer den in der Tabelle angegebenen Werten wies das Phosphatierbad folgende Zusammensetzung auf:

3,5 g/l Zink,
3,0 g/l Mangan,
3,0 g/l Nickel,
17 g/l Phosphationen,
15 g/l Nitrationen
Freie Säure 2 – 2,5 Punkte
Gesamtsäure 30 – 35 Punkte
Temperatur 58 °C
Behandlungszeit 10 Sekunden (Spritzen)

Diese Werte entsprechen dem kommerziell eingesetzten Phosphatierverfahren GRANODINE^R 5854 (Henkel Surface Technologies).

Die Tabelle enthält folgende Befunde zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Phosphatierverfahrens:

- I. das Ausmaß der Kristallbildung auf der unverzinkten Stahlseite,
- II. Gehalt an zweiwertigen Eisenionen in der Phosphatierlösung nach Phosphatierung einer Oberfläche von 5 m²/l Phosphatierlösung. Je weniger zweiwertige Eisenionen sich im Bad anreichern, desto effektiver ist die Inhibierung der Beizreaktion auf die unverzinkte Stahlseite.

- III. Schichtgewicht in g/m^2 auf der unverzinkten Stahlseite bei einer erneuten Phosphatierung mit einem Phosphatierbad, das dem Stand der Technik für die Phosphatierung von Automobilkarossen entspricht (GRANODINE^R SP 2500, Henkel Surface Technologies). Diese erneute Phosphatierung erfolgte bei einer Temperatur von 55 °C für eine Zeitdauer von 120 Sekunden.

Bei dieser Erprobung des erfindungsgemäßen Phosphatiervorgangs erhielt man unabhängig vom Zusatz der Komponenten a), b) und c) auf der verzinkten Seite eine geschlossene Schicht von Zinkphosphatkristallen mit einer Größe im Bereich von 3 bis 5 μm und einem Schichtgewicht von 1,3 bis 1,4 g/m^2 . Die Phosphatierung der verzinkten Seite wird demnach durch den Zusatz der für die Stahlseite inhibierend wirkenden Komponenten nicht beeinflusst.

Tabelle: Phosphatierbadzusätze (in mg/l) und Phosphatierergergebnisse

Beisp. Nr.	a) Butin-2-diol-1,4	b) Gemisch C ₁ -C ₁₀ mono- und dialkylierter Pyridine	c) Kaliumiodid	I) Aussehen Stahlseite	mg Fe(II) nach Gebrauch	Schichtgewicht (Stahlseite) nach 2. Phosphatierung
Vergl. 1	0	0	0	starke Kristallbildung	60 mg/l	<1,0
Beisp. 1	60	9,6	14,4	Kristallnester	40 mg/l	<1,0
Beisp. 2	140	22,4	33,6	vereinzelt Kristallnester	30 mg/l	≤1,2
Beisp. 3	200	32,0	48,0	blank	<8 mg/l	≥1,8
Beisp. 4	300	48,0	72,0	blank	<8 mg/l	≥1,8
Beisp. 5	600	96,0	144,0	blank	<8 mg/l	≥1,8
Beisp. 6	1000	160	240	blank	<8 mg/l	1,8 - 2,4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahlband mit einer Phosphatierlösung, die 1 bis 6 g/l Zinkionen und 10 bis 30 g/l Phosphationen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten a) bis c) enthält:
 - a) 60 bis 1000 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
 - b) 10 bis 160 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen,
 - c) 10 bis 250 mg/l Alkalimetalliodid.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierlösung eine oder mehrere der Komponenten a) bis c) enthält:
 - a) 200 bis 400 mg/l eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
 - b) 30 bis 60 mg/l einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen,
 - c) 40 bis 100 mg/l Alkalimetalliodid.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierlösung mindestens zwei der Komponenten a), b) und c) enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierlösung alle drei Komponenten a), b) und c) enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eines oder mehrere der

folgenden Kationen enthält:

- 1 bis 5 g/l Manganionen,
- 1 bis 4 g/l Magnesiumionen,
- 0,8 bis 4,5 g/l Nickelionen.
- 0,01 bis 0,2 g/l Kupferionen

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich als Beschleuniger eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:
 - 0,5 bis 30 g/l Nitrationen,
 - 0,05 bis 0,2 g/l Nitritionen,
 - 0,03 bis 0,2 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form
 - 0,05 bis 0,6 g/l Permanganationen
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich als Beschleuniger 0,1 bis 3 g/l Hydroxylamin in freier, ionischer oder gebundener Form enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,4 bis 4 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 45 Punkten aufweist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung eine Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C aufweist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphatierlösung für eine Zeitdauer im Bereich

von 2 bis 30 Sekunden durch Spritz- oder Tauchbehandlung mit dem einseitig verzinktem Stahlband in Kontakt bringt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der verzinkten Seite des einseitig verzinkten Stahlbandes Phosphatschichten mit Schichtgewichten im Bereich von 1 bis 2 g/m² erzeugt.
12. Verwendung einer wäßrigen Lösung, die Wasser und, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
 - a) 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole mit zumindest einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen,
 - b) 1,6 bis 4,8 Gew.-% einer oder mehrerer Alkyl- oder Alkenyl-Stickstoffverbindungen mit zumindest 5 C-Atomen und
 - c) 2,4 bis 7,2 Gew.-% Alkalimetalliodidenthält, als Zusatz zu einer Phosphatierlösung für die Phosphatierung der verzinkten Seite von einseitig verzinktem Stahl, die 1 bis 6 g/l Zinkionen und 10 bis 30 g/l Phosphationen enthält.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung zusätzlich 2 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthält.
14. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung in einer Menge zwischen 0,15 und 1 Volumenprozent der Phosphatierlösung zugibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal J Application No
PCT/EP 98/08047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C22/12 C23C22/13 C23C22/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 26 388 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 9 February 1995 see column 2, line 14-22 ---	1
A	DE 42 28 470 A (HENKEL KGAA ;HOESCH STAHL AG (DE)) 3 March 1994 see page 3, line 27-29; claim 1 ---	1
A	DE 42 41 134 A (HENKEL KGAA) 9 June 1994 see page 3, line 28-29; claim 1 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27 June 1987 & JP 62 020879 A (NIPPON KOKAN KK), 29 January 1987 see abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1999

Date of mailing of the international search report

20/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 98/08047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 233 088 A (KRONSTEIN MAX) 11 November 1980 see examples 5,8,15 -----	1
A	SANKARA NARAYANAN T S N: "PERFORMANCE EVALUATION OF PHOSPHATING FORMULATIONS IN CONTINUOUS OPERATION" METAL FINISHING, vol. 94, no. 9, 1 September 1996, pages 40-42/43, XP000637919 see table I -----	1
A	WO 95 07370 A (HENKEL KGAA ;ROLAND WOLF ACHIM (DE); GOTTWALD KARL HEINZ (DE); BRA) 16 March 1995 -----	
A	US 3 773 465 A (KEENEY B ET AL) 20 November 1973 see claims 1,2; examples IV,D -----	12
A	DE 43 41 041 A (HENKEL KGAA) 8 June 1995 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No
PCT/EP 98/08047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4326388 A	09-02-1995	AT 170931 T CN 1131444 A DE 59406893 D WO 9504842 A EP 0713539 A ES 2122318 T JP 9501202 T US 5795408 A ZA 9405881 A	15-09-1998 18-09-1996 15-10-1998 16-02-1995 29-05-1996 16-12-1998 04-02-1997 18-08-1998 05-02-1996
DE 4228470 A	03-03-1994	AT 150803 T DE 59305978 D WO 9405826 A EP 0656957 A JP 8501829 T US 5516372 A	15-04-1997 30-04-1997 17-03-1994 14-06-1995 27-02-1996 14-05-1996
DE 4241134 A	09-06-1994	WO 9413856 A	23-06-1994
US 4233088 A	11-11-1980	NONE	
WO 9507370 A	16-03-1995	DE 4330104 A DE 4341041 A AT 162233 T AU 678284 B AU 7537394 A BR 9407485 A CN 1129961 A,B CZ 9600673 A DE 59405046 D EP 0717787 A ES 2111949 T JP 9502224 T US 5792283 A ZA 9406813 A	09-03-1995 08-06-1995 15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 26-06-1996 16-03-1998 04-03-1997 11-08-1998 08-03-1995
US 3773465 A	20-11-1973	NONE	
DE 4341041 A	08-06-1995	AT 162233 T AU 678284 B AU 7537394 A BR 9407485 A CN 1129961 A,B CZ 9600673 A DE 59405046 D WO 9507370 A EP 0717787 A ES 2111949 T JP 9502224 T US 5792283 A	15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 16-03-1995 26-06-1996 16-03-1998 04-03-1997 11-08-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen
PCT/EP 98/08047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C23C22/12 C23C22/13 C23C22/18		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C23C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 26 388 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 9. Februar 1995 siehe Spalte 2, Zeile 14-22	1
A	DE 42 28 470 A (HENKEL KGAA ;HOESCH STAHL AG (DE)) 3. März 1994 siehe Seite 3, Zeile 27-29; Anspruch 1	1
A	DE 42 41 134 A (HENKEL KGAA) 9. Juni 1994 siehe Seite 3, Zeile 28-29; Anspruch 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27. Juni 1987 & JP 62 020879 A (NIPPON KOKAN KK), 29. Januar 1987 siehe Zusammenfassung	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Mai 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/05/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08047

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 233 088 A (KRONSTEIN MAX) 11. November 1980 siehe Beispiele 5,8,15 ----	1
A	SANKARA NARAYANAN T S N: "PERFORMANCE EVALUATION OF PHOSPHATING FORMULATIONS IN CONTINUOUS OPERATION" METAL FINISHING, Bd. 94, Nr. 9, 1. September 1996, Seiten 40-42/43, XP000637919 siehe Tabelle I ----	1
A	WO 95 07370 A (HENKEL KGAA ;ROLAND WOLF ACHIM (DE); GOTTWALD KARL HEINZ (DE); BRA) 16. März 1995 ----	
A	US 3 773 465 A (KEENEY B ET AL) 20. November 1973 siehe Ansprüche 1,2; Beispiele IV,D ----	12
A	DE 43 41 041 A (HENKEL KGAA) 8. Juni 1995 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. als Aktenzeichen

PCT/EP 98/08047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4326388 A	09-02-1995	AT 170931 T CN 1131444 A DE 59406893 D WO 9504842 A EP 0713539 A ES 2122318 T JP 9501202 T US 5795408 A ZA 9405881 A	15-09-1998 18-09-1996 15-10-1998 16-02-1995 29-05-1996 16-12-1998 04-02-1997 18-08-1998 05-02-1996
DE 4228470 A	03-03-1994	AT 150803 T DE 59305978 D WO 9405826 A EP 0656957 A JP 8501829 T US 5516372 A	15-04-1997 30-04-1997 17-03-1994 14-06-1995 27-02-1996 14-05-1996
DE 4241134 A	09-06-1994	WO 9413856 A	23-06-1994
US 4233088 A	11-11-1980	KEINE	
WO 9507370 A	16-03-1995	DE 4330104 A DE 4341041 A AT 162233 T AU 678284 B AU 7537394 A BR 9407485 A CN 1129961 A,B CZ 9600673 A DE 59405046 D EP 0717787 A ES 2111949 T JP 9502224 T US 5792283 A ZA 9406813 A	09-03-1995 08-06-1995 15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 26-06-1996 16-03-1998 04-03-1997 11-08-1998 08-03-1995
US 3773465 A	20-11-1973	KEINE	
DE 4341041 A	08-06-1995	AT 162233 T AU 678284 B AU 7537394 A BR 9407485 A CN 1129961 A,B CZ 9600673 A DE 59405046 D WO 9507370 A EP 0717787 A ES 2111949 T JP 9502224 T US 5792283 A	15-01-1998 22-05-1997 27-03-1995 25-06-1996 28-08-1996 11-12-1996 19-02-1998 16-03-1995 26-06-1996 16-03-1998 04-03-1997 11-08-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)